

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-500552

(P2001-500552A)

(43) 公表日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-コード* (参考)

C 0 8 J 7/12

C 0 8 J 7/12

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-513648

(86) (22) 出願日 平成9年8月5日 (1997.8.5)

(85) 翻訳文提出日 平成11年3月9日 (1999.3.9)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 7 / 1 3 7 7 4

(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 1 1 1 5 4

(87) 国際公開日 平成10年3月19日 (1998.3.19)

(31) 優先権主張番号 0 8 / 7 1 3 , 3 2 0

(32) 優先日 平成8年9月13日 (1996.9.13)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー

アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州

セント・ポール、スリーエム・センター

(72) 発明者 ストロベル, マーク・エイ

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セ

ント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス33427

(72) 発明者 カボーン, ロナルド・エス

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セ

ント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス33427

(74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 火炎処理方法

(57) 【要約】

本発明は、ポリマー基材の表面を改質する方法、例えば、前記の基材を火炎に曝露することを含む、ポリマー薄膜表面の湿潤性を改善し及び/またはケイ素含有構造体を基材表面に付着させる方法を提供するものである。火炎は、燃料として作用すると共にポリマー基材の表面を改質するための有効量である少なくとも1つのケイ素含有化合物を含む燃料及び酸化剤混合物によって助燃される。同様に、本発明の方法によって助燃される火炎に基材を曝露することによって改質される表面を有する基材が開示される。ASTM湿潤試験における大幅な増加、例えば、従来の火炎処理方法で報告された試験の13mJ/m²より大きい増加が、この発明に従って処理されたポリマー基材において観察された。更に、ポリマー基材表面に付着したかなりの量のケイ素含有化学基が観察された。

【特許請求の範囲】

1. 燃料代用物として作用する少なくとも1つのケイ素含有化合物を含む燃料及び酸化剤混合物によって助燃される火炎にポリマー基材を曝露することを含む、ポリマー基材を改質する方法。
2. 前記ケイ素含有化合物がヘキサメチルジシロキサンである請求項2に記載の方法。
3. 請求項1または2の方法によって作製された、ポリマー基材表面の湿潤性が改善され及び／またはケイ素含有構造体が該表面に付着させられる改質ポリマー基材。
4. シリカ構造体を塗布されると共に水の後退接触角が本質的にゼロであるポリマー薄膜。

【発明の詳細な説明】

火炎処理方法

技術分野

この発明は、ポリマー基材を火炎処理して基材の表面特性を改質する方法及びその方法によって処理された物品に関する。

背景技術

火炎処理を用いて、概してポリマー薄膜表面の、特にポリオレフィン薄膜表面の湿潤及び接着特性を改善する。最も湿潤性の表面改質されたポリマー薄膜は、通常いろいろな実用の最適な接着特性を有する。

これらの強化された湿潤特性は、感圧接着剤、プライマー及び低接着力剥離塗料などの物質の被覆性と接着力とを改善する。

強化された湿潤特性は、あらゆる薄膜速度で水による溶液を塗布するのに、及び高塗布速度で溶剤による物質を塗布するのに特に有用である。

火炎処理器は通常、予混合火炎を用い、すなわち、燃料と酸化剤とが燃焼の前に十分に混合され、燃焼率は火炎中で起こる化学反応の速度によって制御される。

予混合火炎中で、視感領域はその温度上昇が最も大きくその反応及び熱放出の大部分が起こる火炎の部分である。

火炎処理工程中に、ポリマー薄膜の一方の側面を火炎によく近接させて送り、その間、そのポリマー表面の他方の側面は概して冷却支持体、例えば、冷却ドラム上を通過し、加熱歪みを最小にする。

火炎は、一般に2つの特性に関して記述される。すなわち、火炎力によって及び酸化剤対燃料のモル比によって記述される。

火炎力は、単位時間当たり燃焼された燃料の量とその燃料の熱含量との積である。火炎力のための代表的な単位は、ワット(W)またはBtu/hrである。

火炎処理において、火炎力を規準化して、 W/cm^2 または $Btu/hr-in^2$ などの単位を決めるバーナの大きさを考慮に入れることができる。

完全燃焼のために必要とされる酸化剤対燃料の正確な比率は、化学量論比とし

て知られている。

例えば、メタンの完全燃焼に必要な乾燥空気の正確な量は、メタンの容積当たり 9.55 容積である。それで、空気：メタン火炎の化学量論比は 9.55 : 1 である。

当量比は、実際の酸化剤：燃料比で割った化学量論の酸化剤：燃料比として定義される。燃料分の少ないまたは酸化火炎については、化学量論の量より多くの酸化剤があり、そのため当量比は 1 : 1 より小さい。

化学量論比の酸化剤：燃料混合物については、当量比は 1 : 1 に等しい。燃料の豊富な系については、当量比は 1 : 1 より大きい。

実質的に全ての工業火炎処理器は、酸化剤としての空気及び燃料として気体炭化水素を有する（乱れた状態に対する）予混合層状火炎を用いる。

代表的な炭化水素燃料は、水素、天然ガス、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、液化石油気体、アセチレン、またはそれらのブレンド及び都市気体（しばしば、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、メタン及び窒素の混合物から成る）などである。

ハロゲン及びハロゲン含有化合物もまた、ポリオレフィン薄膜の次の塗膜への接着力を増大させるための酸化剤：燃料混合物添加剤として開示されている。

最近、最大 5 容積パーセントまでの付加酸素、最大 5 重量パーセントまでの蒸気及びわずかの百万分率のアルカリまたはアルカリ土類金属で強化した炭化水素火炎が、強化されない火炎方法と比較して最大 $2 \text{ mJ}/\text{m}^2$ までポリマー薄膜の湿潤値（アメリカン・スタンダード試験方法（ASTM）標準湿潤試験）を増大させることを明らかにした。

燃料及び酸化剤のいずれもでない燃えやすい第 3 の成分が火炎中に噴霧される火炎処理によるポリマー表面の表面改質もまた、報告されている。

記載された第 3 の成分は、セルロース、タンパク質、シリコーンまたはポリエステルなどのポリマー、及び炭化物、窒化物、金属塩または金属酸化物などの無機物質である。

コロナ放電方法によるポリマー基材上への酸化ケイ素付着物もまた、報告され

ている。

二軸延伸ポリプロピレン上で 5.8 mJ/m^2 以上のASTM湿潤試験値が開示されている。

しかしながら、コロナ方法は、薄いまたは多孔性の薄膜を貫通するか、ポリマー薄膜の裏面を「しみ通る」かまたは疎漏に処理すると共に有毒または腐食性気体を生じるその傾向によって制限される。

更に、酸化ケイ素付着コロナ工程は、空気の開放雰囲気内で働くことができず、制御可能にケイ素含有気体を分解するための酸化窒素、酸化炭素、水またはアルコールなどの酸素含有気体の制御された量を必要とする。

ポリマー表面の増大した湿潤性は塗料産業に利点があるので、ポリマー薄膜の湿潤性を改善する方法がいまも必要である。

発明の開示

本発明は、ポリマー基材の表面を改質する方法、例えば、ポリマー基材表面の湿潤性を改善し、及び／またはケイ素含有構造体を基材表面に付着させ表面の反応性を変える方法を提供するものである。本発明の方法は、少なくとも1つのケイ素含有化合物を含む燃料及び酸化剤混合物によって助燃される火炎に基材を曝露することを含む。それは、燃料代用物として作用するが、ポリマー基材の表面を改質することもわかった。所望の表面改質をもたらすために必要な量は、1モルパーセント未満～100モルパーセントの範囲であってもよい(「モルパーセント」は化合物のモル流と燃料のモル流との合計で割った火炎に対する化合物のモル流の100倍に等しい)。

基材を火炎に曝露することによって改質される表面を有する基材も開示されている。火炎は、本発明の方法に従って燃料及び酸化剤混合物によって助燃される。

従来の火炎処理方法で報告されているよりもASTM湿潤試験における大きい増加、例えば、 1.3 mJ/m^2 より大きい増加が、この発明に従って処理されたポリマー基材において観察された。更に、ポリマー基材表面に付着したかなりの量のケイ素含有化学基が観察された。

図面の簡単な説明

図 1 は、走査型電子顕微鏡検査 (SEM) を用いた 10,000X の例 3 の改質ポリプロピレン薄膜の表面図である。

図 2 は、走査型電子顕微鏡検査 (SEM) を用いた 10,000X の例 3 の改質ポリプロピレン薄膜の表面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の方法の燃料：酸化剤混合物に含まれるケイ素含有化合物は一般に、燃料として作用し、このため概して燃料代用物である。ケイ素含有化合物は概して気体であり、または燃料：酸化剤混合物中に予混合するのを可能にするために蒸気に変換される相当な部分を有することができる液体または固体である。好ましくはケイ素含有化合物は、周囲温度で少なくとも 100 トールの蒸気圧を有する。

本質的に全てのケイ素含有燃料代用物が、火災中で急速に分解し、ケイ素原子またはシラン水素化合物を生じる。そして次に、これらのケイ素原子またはシラン水素化合物が急速な、本質的に不可逆的な反応においてシリカ (SiO_2) に酸化される。火災中で、反応 $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ または $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ が非常に速いので、それらは基礎ステップであると考えられることができる。ケイ素含有構造体が火災からポリマー基材上に付着することが見いだされた。

好適なケイ素含有化合物は、シラン、シロキサン、シリザン、シリルチオエーテル及びそれらの混合物などである。それらは環状、線状であってもよく、または環状及び線状部分の組合わせを有してもよい。同様に、ケイ素含有化合物は、ケイ素原子からの 1 種以上のペンダント基を有する。その基は、水素、アルキル及び置換アルキル、アリール及び置換アリール、アルコキシ及び置換アルコキシ、ハロゲン、アミンの他、ビニル及びアリルなどのエチレン性不飽和基などである。特に好ましいケイ素含有化合物は、毒性が低く、本質的に非腐食性で非発火性であり、高純度及び低費用で多量に入手できるため、ヘキサメチルジシロキサン、すなわち、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ である。ヘキサメチルジシロキサンは室温で気体ではなく液体であるが、記載された利点の方が、燃料：酸化剤混合物中にそれを

含む液体を蒸発させる余分のステップがあることよりも重要である。

ポリマー基材の表面の改質をもたらすために必要なケイ素含有化合物の有効量は、1モルパーセント未満～最大100モルパーセントまでであってもよく、用いられたケイ素含有化合物及び所望の効果に依存する。用いられたケイ素含有化合物の量は、ケイ素含有化合物のモル流と燃料のモル流との合計で割ったケイ素含有化合物のモル流の100倍として定義されるモルパーセントに関して表される。燃料の全てがこのようなケイ素含有化合物で置き換えられる場合、ケイ素含有化合物のモルパーセントは100パーセントである。驚くべきことに、 $13\text{ mJ}/\text{m}^2$ より大きい二軸延伸ポリプロピレン薄膜の湿潤値の増加が、1モルパーセント未満～100モルパーセントの範囲のケイ素含有化合物の量に対して得られた。

酸化剤：燃料：ケイ素含有化合物混合物中の酸化剤、燃料及びケイ素含有化合物の最適な濃度は、そのブレンドの化学量論比を計算し、用いられた特定物質の最適な当量比を実験的に調べることによって求められる。一般に、当量比の精度は、記録された値の0.02内である。最初に、酸化物質対酸素反応性物質、または酸化剤対燃料の化学量論比が、酸化剤：燃料：ケイ素含有化合物混合物中の物質の完全燃焼について計算される。次に、最適な表面改質をもたらす実際の酸化剤：燃料比で割った化学量論酸化剤：燃料比として定義される最適な当量比が、実験的に求められる。例えば、反応 $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O} + 12\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$ 及び20.95パーセントの乾燥空気中の酸素のモル濃度に対して、メタンの存在下で空気によるヘキサメチルジシロキサン $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O})$ の燃焼について化学量論比は、57.3：1であり、最適な当量比は、試験の制限内で0.90未満～1.20より大きい広い範囲に及ぶ。液体が水の表面張力より著しく大きい、すなわち、 $72\text{ mN}/\text{m}$ より大きい表面張力で用いられる場合、最適な当量比はより明確であり得る。しかしながら、ポリマー薄膜の湿潤値を増大させる主要な利点は、水性塗料のより良い湿潤を得ることである。

本発明に有用な火炎処理装置は、ポリマー基材表面によく近接させて火炎を提供することができ、このようにしてポリマー表面の特徴を改質する何れの装置であってもよい。概して、ポリマー基材が薄膜である場合、薄膜表面が冷却支持体

例えば、冷却ロール上を通過するとき薄膜の歪みを妨ぐために火炎処理される。しかしながら、冷却ロールは必要ではない。例えば、薄膜は2つの支持体の間に吊されることによって十分に冷却されてもよい。火炎処理装置は、例えば、英国、アルトンのアエロゲンカンパニーリミテッド、英国、テームのシャーマントリーターズリミテッド製の市販装置などである。好ましくはその装置は、酸化剤及び燃料をそれらが本発明の火炎処理工程で用いられる火炎を供給する前に混ぜるためのミキサを有する。リボンバーナがポリマー薄膜の火炎処理に最も適しているが、バーナの他の種類も用いられてもよい。

火炎は、ポリマー基材表面からの最適な距離を有し、酸化剤及び燃料混合物によって助燃される。火炎の視感円錐の先端とポリマー基材の表面との間の距離は、観察される表面の性質の強化の度合に影響を及ぼす。概して、有用な距離は、30mmより小さく、最低2mmであってもよく、すなわち、薄膜が火炎と接触され、でなければ火炎先端の末端2mmを含む空間を占める。好ましくはその距離は、0mm～10mmであり、より好ましくは0mm～2mmである。燃料は酸化剤より低い電気陰性度を有する。好適な燃料は、例えば、天然ガス、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、液化石油気体、アセチレンまたはそれらのブレンドなどである。酸化剤は燃料と熱反応して、より熱力学的に安定した化学種を形成する。好適な酸化剤は、空気及び酸素強化空気である。

本発明は、ケイ素含有構造体を付着させられることができる広範囲のポリマー基材に有用である。ポリマー基材は、火炎処理によって表面改質が可能な何れの形状であってもよく、例えば、薄膜、シート、成形品、機械加工または二次加工成形品、多孔性または不織物質、三次元物体、気泡、線維及び繊維状構造体などである。このポリマー基材は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィンと、ポリオレフィンポリマーとオレフィンのコーポリマーとの混合物と、ポリ（エチレンビニルアセテート）、ポリ（エチレンメタクリレート）及びポリ（エチレンアクリル酸）などのオレフィンセグメントを含有するポリオレフィンコーポリマーと、ポリ（エチレンテレフ

タレート)、ポリ(ブチレンフタレート)及びポリ(エチレンナフタレート)などのポリエステルと、セルロースアセテート、セルローストリアセテート及びセル

ロースアセテート/ブチラートなどのアセテートと、ポリ(ヘキサメチレンアジポアミド)、ポリウレタンなどのポリアミドと、ポリカーボネートと、ポリ(メチルメタクリレート)などのアクリルと、ポリスチレン及びスチレンを主成分とするコーポリマーと、ポリ(ビニルクロライド)、ポリ(ビニルドンジクロライド)、ポリ(ビニルアルコール)及びポリ(ビニルブチルアル)などのビニルと、ポリ(エチレンオキシド)及びポリ(メチレンオキシド)などのエーテルオキシドポリマーと、ポリエーテルエーテルケトンなどのケトンポリマーと、ポリジオルガノシロキサンを主成分とするエラストマーなどのシリコーンと、エポキシと、ポリイミドと、ポリテトラフルオロエチレンなどのフルオロポリマーと、それらの混合物、またはそれらのコーポリマーを含む。

火災がケイ素含有化合物によって助燃される火災処理方法によって改質されたポリマー基材は、無類である。これらの改質基材は、他の火災処理方法によってまたはコロナまたはプラズマ方法によって処理されたポリマー基材について報告された湿潤性よりもすぐれた湿潤性を示す。ESCAを用いる表面の検査は、表面上に担持されるケイ素が概してシリカ(SiO_2)の形であることを示す。10,000X~100,000Xの倍率の走査型電子顕微鏡検査を用いて表面の検査を更に行なうと、シリカは0.1~5.0 μm 寸法の樹枝状(すなわち、サンゴ状)構造の形であり、PP表面上に均一に付着させられていることが示された。湿潤値が13mJ/m²増加した試料は、樹枝状構造体で覆われたポリマー表面の少なくとも5パーセントを有した。そして、その樹枝状構造は、直径約30~100nmの凝集単一シリカ粒子で構成されている。

より湿潤性であるか、またはケイ素含有構造体を付着させられたポリマー基材表面が塗料業界に有用である。より湿潤性であるポリマー基材表面は概して、次の塗料液剤、懸濁液または分散系とより密な接触を可能にし、このためそれらをポリマーの基材表面により容易に塗布できる。改善された接触はまた、しばしば

、ポリマー基材表面と塗料との間の付着力を改善する。ケイ素官能基を付着させられるポリマー基材表面は概して、若干の化学種に対してより反応性であるが他のものに対してより反応性が低い。この反応性は、用途によって有益であり得る。

この発明は更に、本発明の範囲を制限することを意図するものではない以下の

実施例によって具体的に説明される。以下の試験方法を用いて、実施例で作り出される薄膜表面を評価し、特性を決定する。

ASTM D-2578-84 湿潤試験

ポリマー薄膜表面の湿潤張力の測定は、ポリマー薄膜試料の表面の異なった領域上で異なった表面張力の一連の液体を拭うことによって行われる。薄膜表面の湿潤張力は、薄膜表面を湿潤させる液体の表面張力によって概算される。この研究で用いられた未処理のポリプロピレン薄膜のASTM湿潤試験値は、 29 mJ/m^2 であった。ASTM湿潤試験の代表的な標準偏差は、 $\pm 2 \text{ mJ/m}^2$ であった。結果は、特に指示しない限り、6つの試料の平均である。

前進及び後退接触角

脱イオン化濾水の空気中での前進及び後退接触角 (advancing and receding contact angle) の測定は、Cahn DCA-322 ダイナミック接触角計測器でWilhelmyプレート方法を用いて行なわれた。水の表面張力は、微量天秤を用いて測定すると、 21°C で 72.6 mN/m であった。3層の積層物を、薄膜の処理面を外へ向けて取付けるようにSCOTCH BRANDTMNo. 666両面塗布テープを用いて作製した。この積層物を作製する間に汚染を妨ぐために、処理表面は未処理のポリプロピレン薄膜とだけ接触した。この状況は、処理後に改質薄膜をロールの形に巻く普通のやり方に類似している。積層物を、分析のために $2.54 \times 2.54 \text{ cm}$ 正方形に切り分けた。試料台速度は約 1 cm の移動距離で $49.8 \text{ } \mu\text{m/秒}$ であった。前進及び後退接触角は、浮力補正のために線形回帰を用いるCahn計測器で供給されるソフトウェアルーチンを用いて計算された。接触角測定のための代表的な標準偏差は $2 \sim 3^\circ$ であった。

表面組成物の定量

X線光電子スペクトル分析 (XPSまたはESCA) スペクトルが、表面に対する電子放出角 38° の単色AlK α 光子源を用い、ヒューレット・パッカードモデル 5950B スペクトロメータで得られた。スペクトルは、炭化水素について観

察された炭素1s量 285.0eVに対して参照された。ESCAスペクトルから、O/C及びSi/C原子比が得られた。ESCAから得られたO/C及びSi/C原子比の代表的標準偏差は、 ± 0.02 であった。

剥離力

試験される薄膜表面に、イソオクチルアクリレート：アクリル酸コーポリマ 95：5の水分散系を塗布し、水を蒸発させて接着剤塗布薄膜を作製する。接着剤層の厚さは、約 $20\mu\text{m}$ である。次に、接着剤塗布薄膜を、約24時間、約 20°C で約50パーセントの相対湿度で状態調節する。幅約1.25cm、長さ約15cmの接着剤塗布薄膜の細片を切り分け、細片の一方の端部を曲げて非粘着性タブを形成し、1キログラム (2.2ポンド) のローラーで細片を2回圧延することによって細片の残り部分を陽極処理アルミニウムプレートに接着させ、よく密着させるようにした。各々の試料細片を、 $230\text{cm}/\text{分}$ で 90° の幾何学的配置で、インストルメンターインク製のモデル3M90スリップ/剥離テスターを用いてアルミニウムプレートから取り除いた。その薄膜を接着剤塗膜から取り除くために必要な剥離力が、 N/cm 単位で測定された。結果は、6つの試料の平均である。

産業上の利用可能性

実施例1～6と比較例C1～C2

実施例1において、露点 $< -10^\circ\text{C}$ で粉塵濾過された圧縮空気からなる酸化剤を、天然ガス燃料 99.4モルパーセント (比重0.577、乾燥空気：天然ガスの化学量論比 9.6：1、熱含量 $37.7\text{kJ}/\text{L}$) とケイ素含有化合物 0.6モルパーセント (乾燥空気：ヘキサメチルジシロキサン (ケイ素含有化合物) の化学量論比 57.3：1、熱含量 $22.6\text{kJ}/\text{L}$ のヘキサメチルジシロキサン燃料代用物) からなる燃料混合物の成分と予混合された。

空気と天然ガスとの流れは、それぞれブルックスインストルメントモデル 58

12 (8~400Lpm) 及びブルックスインストルメントモデル5811 (1~50Lpm) によって測定された。これらの質量流量計は、排除量原理で作動するインラインロックウェル・インターナショナル漸増流量計を用いて較正された。

空気及び天然ガス流れは、オクラホマ州、タルサのバジャーメーターインク製の調節弁で制御された。気体ヘキサメチルジシロキサンの流れが、内部で液体ヘキサメチルジシロキサンが蒸発室中で蒸発させられる蒸発器装置を用いて作り出され、採取され、空気流と混合される。蒸発室は、電気抵抗発熱体に結合された密閉された直径13cm、高さ14cmのアルミニウムシリンダから成っていた。発熱体の温度は、電子温度制御装置によって調節された。マサチューセッツ州、サウスナティックのハーバードアパレータス製のモデル22シリンジ・ポンプを用いて、蒸発室の底部の位置にある、スリーエムカンパニー製のNEXTEL™高温ファブリック片を端部とする小口径ステンレス鋼管を介して前記室に液体ヘキサメチルジシロキサンを導入した。空気流は、流れ測定制御装置を通過後に蒸発室に入った。この空気流は、蒸発ヘキサメチルジシロキサンを保持する蒸発室を出て、次いで、室温水槽に浸漬されたステンレス鋼チューブのコイルを通過し、ヘキサメチルジシロキサンを含んだ空気を室温付近に冷却した。最後に、ヘキサメチルジシロキサンを含んだ空気を、ベンチュリミキサーであるオハイオ州、クリーブランドのピロニクスインク製のフローミキサモデル88-9内で天然ガス燃料と混合し、可燃性混合物を形成した。

全ての流れを、火炎当量比0.97及び規準化火炎力500ワット(W)/cm²になるように調整した。ヘキサメチルジシロキサンの所望のモル流を生み出すために、蒸発室中にシリンジによって注入された液体ヘキサメチルジシロキサンの流れは、1.6mL/分であり、それはヘキサメチルジシロキサンの分子量(162.38g/モル)と液体ヘキサメチルジシロキサンの密度(0.764g/mL)とから計算された。

ベンチュリミキサーから、可燃性混合物は長さ3mのパイプを介してリボンバーナ(鋳鉄ハウジング内に取り付けられた35cm×1cmステンレス鋼リボン、英国、アルトンのエアロゲンカンパニーリミテッド製の部品番号FMB-206)に送っ

た。バーナを、ウィスコンシン州、カンザスヴィルのアメリカンローラーカンパニー製のARCOTHERMTMTC-100セラミック塗料0.35ミリを塗布された直径25cm、正面幅40cmのAISI1020中間-炭素鋼冷却ロールの下に6時の位置に取付けた。冷却ロールを、30℃に水冷却した。電気火花が、可燃性混

合物に点火した。安定した円錐火炎が、リボンバーナの最上面の上に先端部分2-3mmで形成された。熱押し出しされた、二軸延伸の厚さ0.04mm（1.6ミル）、幅30cmのホモポリマーポリプロピレン（PP）薄膜を、125m/分で移動させ、アイドラーロールによって誘導して冷却ロールの下半分の周囲を包んだ。リボンバーナの最上面と冷却ロールとの間の距離は、安定した視感火炎円錐の先端部分とポリプロピレン薄膜の表面との間の距離を 1 ± 1 mmに維持するように調節した。基材と冷却ロールとの間をよく密着させるために、80-90ジュロメーターウレタンゴムで覆われたアメリカンローラーカンパニー製の直径10cm、正面40cmのニップロールを、冷却ロールの投入側の9時の位置に置いた。PP薄膜の前側を、裏側を冷却ロールとの接触によって冷却させながら、層状予混合火炎に曝露することによって火炎処理した。反応性生成ガスの実際の領域は、1cmのリボンバーナ下ウェブ大きさよりいく分広がった。実際、反応性生成ガス柱は、下ウェブ方向に約4cmである傾向があった。この値を可視炎の大きさとして用いると、ポリプロピレン薄膜の火炎への曝露時間は約0.02秒であった。

例2～6において、ポリプロピレン薄膜は、燃料混合物が1.0モルパーセント～100.0モルパーセントの範囲のヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）の異なった量を含有すると共に火炎当量比が表1に記載したように0.90～1.20までいろいろであったことを除き、例1と同様に火炎処理された。比較例C1において、ポリプロピレン薄膜は火炎処理されなかった。比較例C2において、ポリプロピレン薄膜は、燃料混合物が天然ガスだけを含有したことを除き、例1と同様に火炎処理された。

全ての薄膜試料を、ASTM湿润試験で試験し、選択薄膜を、前進及び後退接触角試験及びESCAで試験した。結果を表1に示す。

表 1

実施例	HMDSO (パーセント)	当量比	湿潤 (mJ/m ²)	前進角 (度)	後退角 (度)	ESCA O/C 比	ESCA Si/C 比
C1	無し	-	29	117	85	0.00	0.00
C2	無し	-	61	89	28	0.11	0.00
1	0.6	0.97	≥72	83	0	0.14	0.055
2	1.0	0.90	≥72	76	0	0.11	0.04
3	1.0	0.97	≥72	-	-	-	-
4	1.0	1.04	≥72	-	-	-	-
5	1.0	1.20	≥72	-	-	-	-
6	100.0	1.00	≥72	-	-	-	-

表 1 に示すように、純粋な天然ガス火炎中で処理されたポリプロピレンの湿潤性は、61 mJ/m²であったが、ヘキサメチルジシロキサンを火炎に付加して処理されたポリプロピレンの湿潤性は全て、ヘキサメチルジシロキサン濃度 1.0 モルパーセント未満～100 モルパーセントの全範囲にわたり首尾一貫して 72 mJ/m²以上であった。火炎に付加される何れの量のヘキサメチルジシロキサンでも湿潤性のこのような大きい増大をもたらすことは驚くべきである。これがヘキサメチルジシロキサン濃度のこのような広範囲にわたり起こることは更にいっそう驚くべきである。この湿潤の増大はまた、0.90～1.20 の火炎当量比の広範囲にわたり観察された。

ヘキサメチルジシロキサン含有火炎中で処理された PP 薄膜のすぐれた湿潤性は、これらの試料で得られた水の非常に低い後退接触角によって示される。他のどのような種類の火炎処理も、PP 薄膜上の水の 0 度の後退接触角を生み出さない。

火炎処理薄膜の ESCA Si/C 原子比は、ヘキサメチルジシロキサン含有火炎中で処理されたそれらの薄膜の表面にケイ素が付着させられることを示す。ESCA は、このケイ素がシリカ (SiO₂) の形であることを表す。図 1 及び図 2 は、シリカが 0.1～5.0 μm 寸法の樹枝状 (すなわち、サンゴ状) 構造の形であり、

PP 表面上に均一に付着させられることを示す。そして、樹枝状構造は、直径約 3

0～100nmの凝集した単一シリカ粒子から成る。

ケイ素処理剤の薄膜への接着力

例1及び3の試料を更に、処理PP薄膜を50℃に保持される超音波槽中の水によって30分洗浄することによって試験した。洗浄の後に、試料を乾燥放置し、次いで再び試験した。ASTM湿润試験値、前進または後退接触角またはESCA原子比の有意の変化は、観察されなかった。同様に、SEM顕微鏡写真の可視的な変化も観察されなかった。このように、このケイ素処理試験は、処理PP薄膜の表面に付着させられるケイ素含有構造体が薄膜表面に強く接着することを示す。

接着剤塗膜の改質薄膜からの剥離力

例1及び比較例C1及びC2の試料を更に、接着剤塗膜を薄膜から取り除くための力について試験した。例1については剥離力は6N/cmであったが、比較例C1及びC2については剥離力は、それぞれ、2N/cm、4N/cmであった。これらの結果は、ヘキサメチルジシロキサン含有火炎中でPP薄膜を処理することが、火炎処理または標準炭化水素火炎中で処理されないPP薄膜で得られる付着力特性よりも良好な付着力特性をもたらすことを示す。

例7と比較例C3及びC4

例7のポリマー薄膜は、薄膜が厚さ0.1mm（4ミル）の二軸延伸ポリ（エチレンテレフタレート）であったことを除き、例2と同様に火炎処理された。比較例C3において、二軸延伸ポリ（エチレンテレフタレート）薄膜は火炎処理されなかった。比較例C4において、二軸延伸ポリ（エチレンテレフタレート）薄膜を、比較例C2のポリプロピレン薄膜と同様に火炎処理した。全ての薄膜試料は、ASTM湿润試験及び前進及び後退接触角試験で試験された。結果を、表2に示す。

表 2

実施例	湿潤 (mJ/m ²)	前進角 (度)	後退角 (度)
C3	42	86	50
C4	≥72	49	13
7	≥72	45	0

ポリプロピレン薄膜と異なり、両方の火炎処理薄膜試料にみられるように、ポリ（エチレンテレフタレート）薄膜の湿潤性は72mJ/m²を超える値に火炎処理によって増大させられた。しかしながら、ケイ素含有添加剤を更に添加することにより、前進角がより小さくなると共に、以前に報告されていないことだが後退接触角の実質的にすべてが消失することによって示されるように薄膜の湿潤性を増大させた。

この発明の範囲及び精神から外れることなくこの発明の種々の改良及び変更ができることは当業者には明白であり、この発明は、説明上の目的のためにのみ明細書中に示したものに制限されるべきではない。

BEST AVAILABLE COPY

【図1】

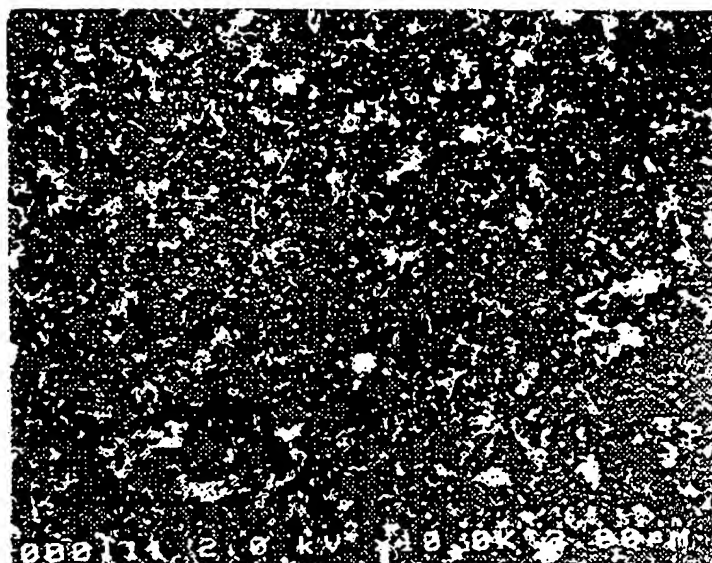


FIG.1

【図2】

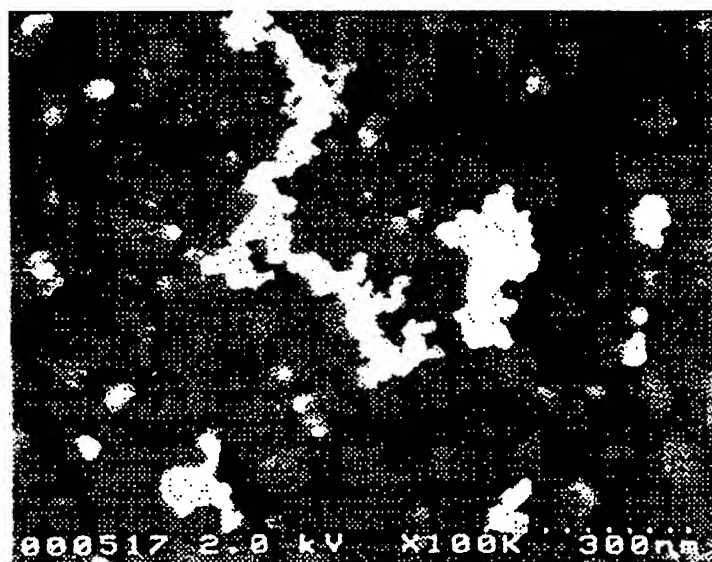


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 97/13774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 250 (M-1262), 8 June 1992 & JP 04 059344 A (TORAY IND INC), 26 February 1992, see abstract	1,3
A	FR 2 664 282 A (SOLVAY) 10 January 1992 see claims 1,5	1
A	US 3 153 683 A (BRYAN W.L.) 20 October 1964 see claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1997

Date of mailing of the international search report

15/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx 31 051 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 97/13774

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2664282 A	10-01-92	BE 1004488 A	01-12-92
US 3153683 A	20-10-64	NONE	

Form PCT/ISA/216 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ライオンズ, クリストファー・エス
アメリカ合衆国55133—3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス33427

(72)発明者 カーク, セス・エム
アメリカ合衆国55133—3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス33427